

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

H 01 m 13/00
H 01 m 15/06
H 01 m 11/0057 A 0
57 B 0

昭48-25566

特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)7月30日

発明の数 1

(全4頁)

1

⑩ 電 池

⑪ 特 願 昭43-26218

⑫ 出 願 昭43(1968)4月17日

⑬ 発 明 者 渡辺信淳

京都府乙訓郡長岡町うぐいす台
136

同

福田雅太郎

門真市大字門真1006松下電器
産業株式会社内

⑭ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006

⑮ 代 理 人 弁理士 中尾敏男

図面の簡単な説明

図面は本発明の電池と従来の電池の放電性能を比較した図である。

発明の詳細な説明

本発明はリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属を負極とし、この負極を溶解しない非水系の電解質、たとえば有機電解質を用いる電池の改良に関するもので、正極活物質としてコークス、木炭、活性炭など非晶質の炭素を主とする炭素と弗素とからなる固体状の弗化炭素(CF_x)_nを用いることにより活物質の利用率が高く電圧の平坦性にすぐれ保存寿命が良好であるとともに安価に得られるという経済性の点で有利な高エネルギー密度の電池を提供することを目的とする。

非水系の電解質を用いる電池においては、従来の水溶液系の電解質では使用できなかったリチウム、ナトリウムなどを使用できるために、小型軽量の高電圧、高エネルギー密度の電池を得ることができる。このエネルギー密度の高いことが非水系電解質電池の最も大きな特徴の一つである。従つてこの系においてはリチウム、ナトリウムなどの負極と組合わされる正極活物質は非常に重要なものである。すなわち、正極活物質自体の単体重量

2

当りの放電容量が大きいこと、起電力が大きく電池としたとき高い端子電圧を示し、かつ活性で放電時に小さい分極で放電反応が進み、電圧の平坦性が良いことなどが高エネルギー電池用正極活物質として必要である。

更に活物質は電解質中において分解、溶解などを生ぜず、すなわち自己放電が少ないことは電池の保存寿命を延ばす上からも当然必要である。

本発明の弗化炭素は後に詳述するがこれらの条件をほぼ完全に満足するものである。

従来リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属を負極として非水系の電解質を用いる電池は、主に軍用などとして研究されているがまだ市販はされていない。

研究されている正極活物質としては、銅、ニッケル、銀などの弗化物、塩化物などが主であるが各々まだ欠点が解決されず適当なものは見い出されていない。

すなわち弗化銅は理論エネルギー密度が0.53 Ah/gとこれらの中では最も高く、リチウム負極と組合わせたときの電池電圧も3.0~3.4Vと高いので広く研究されている活物質の一つである。

しかし最大の欠点は無水の弗化銅、 CuF_2 が非常に不安定であり、通常 $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の状態を得られる弗化銅を脱水しようとすれば $\text{CuF} \cdot \text{CuO}$ が生成したりまたは分解などが起ること、また電池としたときこれらを含む活物質が電解質に溶解して電池性能を劣化せしめ、利用率も50~60%と低く、特に自己放電は大きく数日で初期容量の50%以下になること、更に放電で生成した銅がリチウム上に析出し短絡の原因になるなど信頼性のある電池を得ることが難しいことである。

塩化銅についても弗化銅とほぼ同じ欠点があり溶解については塩素イオンのために更に大きな問題を生じている。

ニッケルの弗化物、塩化物も NiF_2 が0.56

3

Ah/g、 NiCl_2 が 0.41 Ah/g とエネルギー密度は大きい、無水のものが不安定であること、また電池系における反応性が銅化合物に比べて低く、電池にしたときの分極が大きく、電圧の平坦性も悪く期待通りの性能が得られない。

他に塩化銀が安定な活物質として検討されているが、これは高価なこと、またエネルギー密度も 0.19 Ah/g と小さいことから特殊用以外としては問題がある。

このように、現在提案されている正極活物質は、10 塩化物、弗化物が主であり、このような考え方から黒鉛の弗化物として $(\text{CH}_x)_n$ の構造のものが最近提案されたことは当然といえる。そして詳細については明らかにされていないが、その化合物のつくり易さ、安定性、導電性などの点を考慮して $(\text{CF}_x)_n$ の x が 0.25 以下のものが用いられている。そしてそのエネルギー密度は 0.2 ~ 0.4 Ah/g と他のたとえば CuF_2 の 0.53 Ah/g、 NiF_2 の 0.56 Ah/g の如きものに比べてやや劣る値を示している。

本発明者の一人がすでに提案した方法により、黒鉛の代りにコークス、木炭、アセチレンブラック植物性活性炭の如きカーボンブラック、活性炭など主に非晶質からなる炭素を用いることは固体状弗化炭素が経済的に効率よく得られ、さらに本 25 発明者らは、電池活物質として電圧平坦性、高率放電、利用率などの点ですぐれていることを見出した。

すなわち、非晶質を主とする炭素、とくにコークスは黒鉛に極めて弗素化が容易で $(\text{CF}_x)_n$ 30 の x の値が大きいものが得られ、その粉末の表面積が約 300 m^2/g と大きい事実の他に、電池に組込んだ場合の保液量が大きく、これが電池電圧、利用率の点で有利な原因になつている。また、この場合に従来の提案されている (黒鉛 CF_x) n 35 の x が 0.25 以下の如き弗素結合量の少ないものと同様に少ないものから x が 1 に近いような弗素結合量が多いものまで得られ活物質としてはいずれも用いることができる。しかしエネルギー密度の点を考慮すると x の値が 1 に近いことが好まし 40 い。なお、このように弗素の結合量の多いものでも通常の放置では非常に極めて安定であることがこの化合物の大きな特徴であり、しかも電池の活物質としては極めてすぐれていることが明らかに

4

なつた。

本発明に用いる非晶質炭素を主とする炭素材料を用いた弗化炭素は、その好ましい製法については実施例でのべるが炭素と弗素の加熱温度が黒鉛の場合にはその最適として 350 ~ 450℃、時間は反応温度により異なるが約 2 ~ 5 時間であるのに対してカーボンブラックの場合は常温から 200℃であり、その他の非晶質炭素の場合でも 100 ~ 450℃であり、加熱時間も少なくともすむ等の利点がある。すなわち非晶質を主とした場合には黒鉛などの結晶性のものよりも、安価に得られる。なお、このようにして得られる非晶質炭素を用いた弗化炭素は、一般に炭素に弗素を反応させて気体状の CF_4 、 C_2F_6 などの低分子フルホロカーボンを生成する反応とは本質的に異なる。

また本発明の非晶質を主とする炭素を用いた弗化炭素は C:F の比が何れの値のものでも非常に安定で耐薬品性も大であるとともに非水系電解質電池の活物質として用いるときに負極に悪影響を与える水を加熱により十分取り除いても、この物質の組成変化がなくまた電解質への自然溶解などもないことなどが明らかになつた。

なお、この場合に電池系では $(\text{CF})_n + n\text{Li} \rightarrow (\text{C})_n + n\text{LiF}$ で示される反応が放電反応であり、放電性能が良好なのは弗素のすみやかな移行と、反応により C が生成し、これが導電性の向上に寄与するからであると考えられる。

つぎに実施例を説明する。

コークスをニッケル製容器に入れ、脱気しながらこれを外部から電気炉で加熱して約 380℃になるまで加熱し、その後弗素を反応容器内に入れて約 1 時間反応させる。弗素の圧力は 0.4 気圧に保つた。用いる非晶性炭素、反応温度、弗素圧などは経済性を考慮して所定の条件を選ぶことができるが、実施例でのべたように非晶質炭素の場合は低温度、少ない時間、低弗素圧ですなわち上述の条件で C:F がほぼ 1:1 に近いものが得られる。

上記の方法で得られた弗化炭素粉末を導電材としてのアセチレンブラック、及び結直材としてのポリ四弗化エチレン粉末の重量比で 1:0.2:0.2 の割合に混合して成型し正極活物質とした。この混合粉末は極めて成型性が良いためにニッケ

5

ルネットを中に入れて成型し、簡単に正極とすることができる。成型された電極の大きさは $40 \times 40 \times 1$ mmのもので理論容量は約2Ahである。これと組合わせる負極はリチウムを用いた。リチウム板は $40 \times 40 \times 0.8$ mmの大きさのものにリードをつけたものである。

電解質としてはプロピレンカーボネート溶媒に溶質として1Mの過塩素酸リチウム $LiClO_4$ を溶解したものである。セパレータとしては厚さ0.2mmのポリプロピレン不織布を一枚用いた。これらをポリエチレン製の電池ケースに入れて密閉して電池とする。

なおこれら電池組立ての操作は全てドライボックス中で行なつた。

本電池を150mAで放電を行なつたときの特性は図の曲線1に示す通りである。なお曲線2及び3はそれぞれ正極活物質として、 $AgCl$ 、 CuF_2 を用いた電池の特性を示す。開路電圧は本発明のものが3.3~3.5V、2が2.85V、3が3.53Vである。この結果から放電特性として本電池が極めて優れていることが判る。すなわち先ず利用率がほぼ100%であること、平坦性が良いことなどが特徴である。これらは既に記した理由によるものと考えられる。放電電圧についてはやや CuF_2 に比べて初期は低い利用率と平

6

坦性の点では、はるかにすぐれているので電池として評価した場合には本発明の活物質がすぐれている。

又自己放電については約6カ月放置においてはほとんど劣化を示していない。

なお本発明に用いる非晶質を主とする炭素としては、完全に非晶質のものがよいが、たとえば木炭を高温度で処理して一部黒鉛化したものでも使用可能であり、あくまでその物理的性質が非晶質あるいはこれに近いものであればよく、弗化炭素の製造条件としては炭素により異なるがすでに明らかにした如く、反応温度は常温~450℃、弗素ガスの圧力は1気圧以下とくに0.2~0.7気圧がよい。

以上詳記した如く、本発明の非晶質を主とする炭素を弗素化した固体状の弗化炭素はアルカリ金属を負極とし、非水系の電解質を用いた電池の正極活物質として極めて優れた放電特性を示すとともに経済的にも安価であり、工業的価値の極めて大なるものである。

⑦特許請求の範囲

1 リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属よりなる負極と、非水系の電解質と、非晶質を主とする炭素を弗素化した固体状弗化炭素よりなる正極とにより構成したことを特徴とする電池。

